

Les défauts pleins d'avantages d'un cristal complexe

Le cristal de clathrate de silicium peut brusquement changer de volume lorsqu'il est soumis à une forte pression, sans pour autant modifier la structure de sa maille élémentaire. L'explication de ce phénomène vient d'être découverte par une équipe de chercheurs et chercheuses : elle se trouve dans la réorganisation des défauts du cristal.

Pour concevoir les matériaux cristallins multifonctionnels du futur, une stratégie consiste à tirer profit de la complexité de l'organisation des atomes à l'échelle de la maille élémentaire du cristal. Par exemple, les clathrates sont des matériaux dont la maille contient plusieurs dizaines d'atomes qui forment des polyèdres organisés sur un réseau cubique, pouvant emprisonner des atomes ou des molécules de plus grande taille. Cette complexité atomique va de pair avec l'accroissement des défauts et la diversité de leurs natures. Il s'agit par exemple d'atomes manquants ou mal positionnés. La maille élémentaire du clathrate de silicium $Ba_7.5Si_{46}$ est constituée de l'association de cages de silicium à l'intérieur desquelles sont encapsulés des atomes de baryum. Le remplissage de ces cages n'est pas total et l'existence d'une fraction de cages vides permet de stabiliser la structure. Leur quantité dépend de la méthode et des conditions de synthèse. Ces défauts sont dits « ponctuels », sans lien entre eux, et leur répartition est aléatoire. Depuis plus d'une vingtaine d'années, des expériences ont mis en évidence l'existence d'un étrange effondrement brutal de la structure, apparaissant à haute pression (~15 GPa) et entraînant une diminution de volume d'environ 10 %, cela sans modification de l'organisation des atomes dans la maille élémentaire mais à l'origine de modifications des propriétés physiques. Le mécanisme de cet effondrement n'avait jamais été élucidé. L'étude réalisée à l'Institut Lumière Matière à Lyon (ILM, CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1), en collaboration avec le Helmholtz Institute Ulm et l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) confirme que ce phénomène d'effondrement en volume est le résultat d'une transition iso-structurale, c'est-à-dire sans modification de l'organisation atomique, et montre que cette transition est associée à une modification macroscopique de la nature des défauts ponctuels dominants du matériau. Les résultats obtenus permettent pour la première fois d'expliquer le mécanisme microscopique de l'effondrement du point de vue de la thermodynamique : en réarrangeant ses défauts sans modifier sa structure, le cristal se maintient dans un état d'énergie bas, le plus stable possible. Ils sont publiés dans la revue *Acta Materialia*.

L'organisation atomique à l'échelle de la maille élémentaire de ce clathrate a été sondée à l'ESRF par des mesures de diffraction des rayons X sous conditions extrêmes de pression et de température. L'évolution de la pression de transition a été suivie en fonction de la température, mettant en évidence l'existence d'un point critique au-delà duquel il n'y a plus de transition. A la pression de transition, le clathrate gagne en stabilité lorsque certains atomes de silicium localisés sur les polyèdres « sautent » et se positionnent au centre des cages vides. Ces dernières se remplissent et des lacunes apparaissent sur les polyèdres. En sautant, les atomes de silicium adoptent une configuration électronique neutre comme s'ils étaient complètement isolés. Cette permutation des lacunes explique la variation macroscopique de volume et l'activation d'un mécanisme de diffusion des atomes de silicium. En effet, c'est grâce à l'apparition des lacunes sur les polyèdres que les atomes de silicium peuvent se déplacer de proche en proche. Ainsi, c'est le changement thermodynamique de la nature des défauts ponctuels initialement présents dans la structure qui est à l'origine de la transition isostructurale.



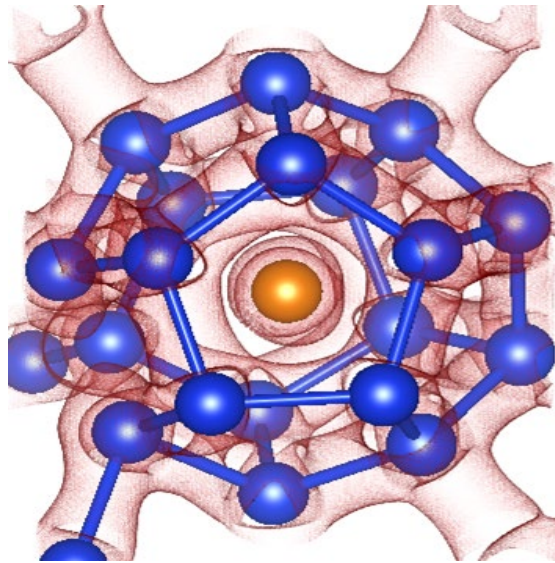


Figure : Le clathrate de silicium, $Ba_{7.5}Si_{46}$, est constitué d'un empilement périodique sur un réseau cubique de cages de silicium (atomes bleus) qui encapsulent des atomes de baryum. A pression ambiante, la structure est stabilisée par la présence de lacunes de baryum laissant des cages de silicium vides. Sous l'effet de la pression, des atomes de silicium (jaunes) se retrouvent piégés dans les cages vides laissant des sites vacants sur les cages. En sautant au centre de la cage, la configuration électronique des atomes de silicium passent à une configuration quasi neutre (le drapé marron entourant les atomes représente la densité de charges électroniques).

© S. Pailhès/D. Machon/ILM)

Référence

Isostructural phase transition by point defect reorganization in the binary type-I clathrate $Ba_{7.5}Si_{45}$.

Régis Debord, Holger Euchner, Vittoria Pischedda, Michael Hanfland, Alfonso San Miguel, Patrice Mélinon, Stéphane Pailhès and Denis Machon. *Acta Materialia*. Publié le 23 mars 2021.

DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116824](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116824)

Contacts

Stéphane Pailhès | Chargé de recherche CNRS | ILM | stephane.pailhes@univ-lyon1.fr

Communication **CNRS-INP** | inp.com@cnrs.fr

